

플라즈모닉 효과를 활용한 유기태양전지의 효율 향상

Enhanced Power Conversion Efficiency in Organic Photovoltaic
Devices with Plasmonic Effect

김완정 · 박종혁 | Wanjung Kim · Jong Hyeok Park

School of Chemical Engineering and SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT),
Sungkyunkwan University, 2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 440-746, Korea
E-mail: lutts@skku.edu

1. 서론

18세기 산업혁명부터 시작된, 화석 연료에 의존한 현 인류의 에너지 시스템은, 자원 고갈 및 정보화 사회 이후로 시작된, 기하급수적으로 증가한 에너지 수요에 의해 새로운 변화가 요구되었다. 또한, 기존 에너지 시스템에서 야기된 많은 환경문제들은 새로운 에너지 공급 시스템이 갖추어야 할 조건으로서, 현대사회에서 부족한 에너지 수요만을 맞추기 위한 임시방편의 해결책이 아닌, 인간과 지구가 더불어 살아가 수 있는 친환경적이어야 한다는 지침을 제시하였다. 이를 해결하기 위한 방법으로, 전 세계적으로 신재생 에너지에 대한 연구가 활발히 이루어지기 시작했으며, 이 중에서도 태양 에너지를 이용한 태양전지는 (1) 친환경적이고 (2) 특정 지역에만 자원이 풍부한 기존 에너지 시스템과 달리 지역 의존성이 없으며, (3) 무한한 에너지원으로 적용 가능한 태양 에너지를 이용한다는 측면에서 차세대 에너지 시스템으로 각광받고 있다.

태양전지 연구의 경우, 다양한 종류의 태양전지들이 연구되고 있는데, 현재 우리 실생활에서 적용되고 있는 Si(silicon) 기반의 태양전지뿐만 아니라, III-V족 원소를 이용한 박막 태양전지(thin-film solar cells), 염료감응태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSC), 유기물을 이용한 유기태양전지(organic photovoltaics, OPV), 양자점 태양전지(quantum dot solar cells) 등 2, 3세대 태양전지에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이 중에서도 유기물을 이용한 유기태양전지의 경우 기타 다른 태양전지와 비교했을 때 (1) 값싼 공정비용과 (2) 롤투롤(roll-to-roll)공정을 통한 대량 생산성, (3) 가벼운 소자무게 및 (4) 유연기판 기반의 소자 가능성 등 많은 장점을 지니고 있어, 기존 태양전지에서 적용하기 힘들었던 휴대용 태양전지로의 실용화 가능성 등 많은 가능성을 제시하고 있다.

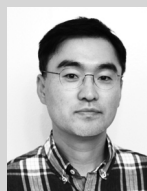
하지만, 유기태양전지의 경우, 그림 1의 그래프에서 볼 수 있듯이¹ 기존 태양전지에 비하여 광전변환효율(power conversion efficiency)이 낮은 편이며, 이는 유기태양전지를 실생활에서 사용하기 위해서는 더 높은 광전변환효율을 필요로 한다는 것을 의미한다. 그림 2는 다양한 태양전지의 외부양자효율(external quantum efficiency) 및 전류밀도-전압(current density-voltage) 곡선으로, 유기태양전지의 광전변환효율이 기존 태양전지에 비해서 낮은 이유를 확인할 수 있다². 외부양자효율 데이터는 다양한 파장 영역대의 광자가 태양전지

Author



김완정

2011 성균관대학교 화학공학부 (학사)
2013 성균관대학교 나노과학기술학과 (SAINT) (석사)
2013-현재 성균관대학교 화학공학과 (박사과정)



박종혁

2004 한국과학기술원 생명화학공학과 (석/박사)
2005 Univ. of Texas at Austin (Post-Doc.)
2007 LG화학 기술연구원
2008 ETRI 선임연구원
2008-현재 성균관대학교 화학공학부 부교수

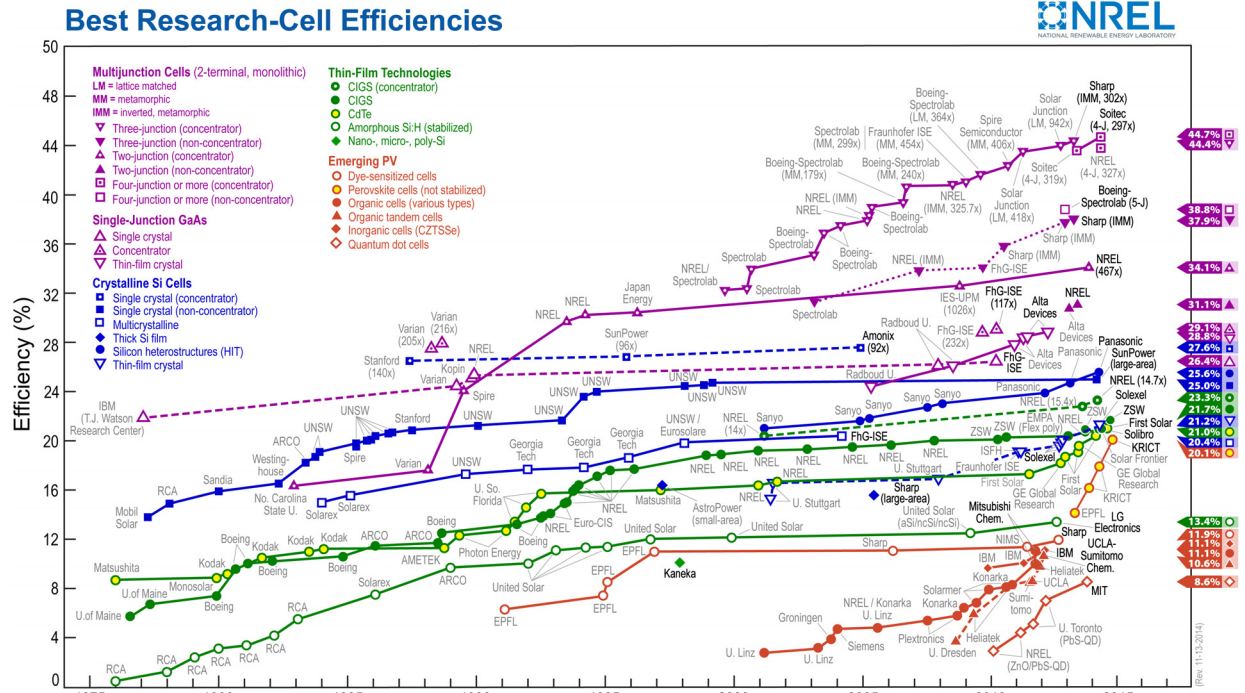


그림 1. Best research-cell efficiencies of various solar cells.¹

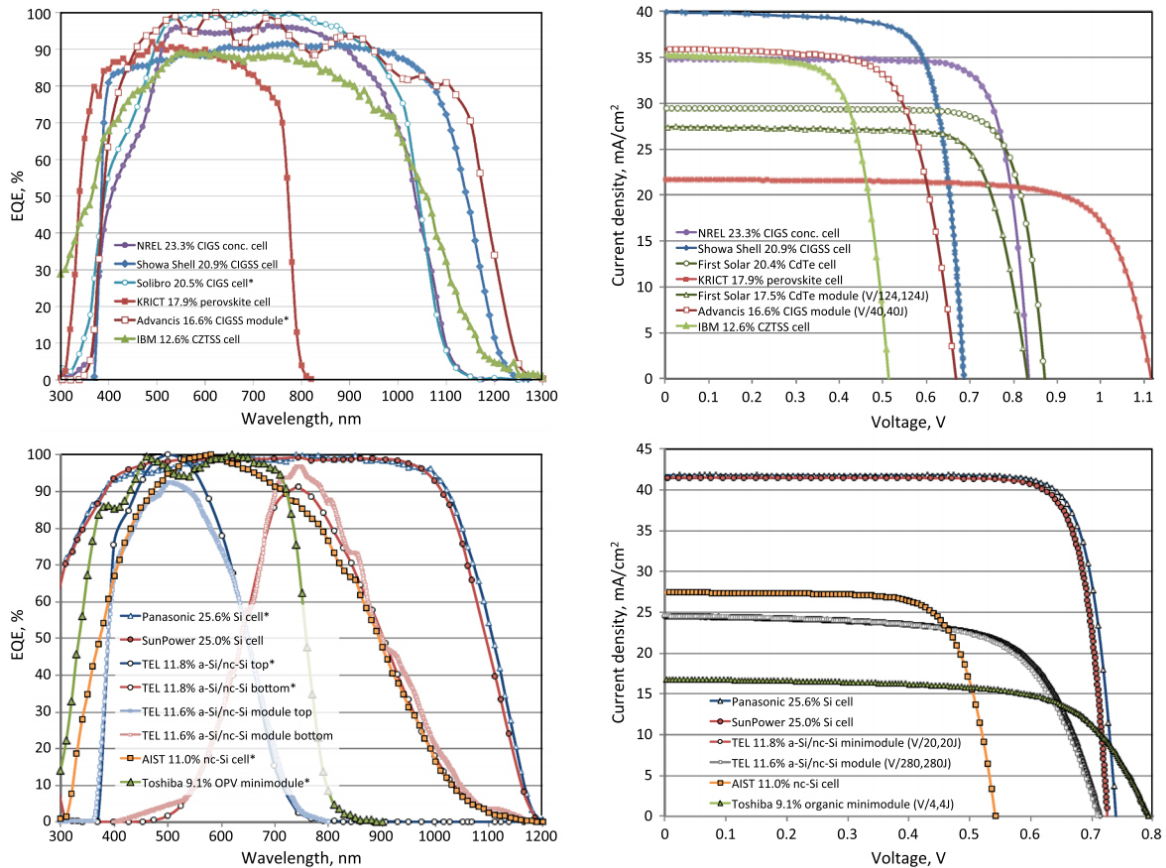


그림 2. External quantum efficiency and current density-voltage curves for the various solar cells.²

소자에 입사되었을 때, 반사 및 투과되는 광자 수를 포함한 태양전지에 입사된 광자 수 대비, 소자 내에서 생성되는 전하의 비율을 보여주는 데이터로, 유기태양전지의 경우 300-800 nm 파장 영역대 만의 빛 에너지를 흡수하는 반면, 기존의 CIGS나 Si 기반의 태양전지의 경우 300-1,200 nm 까지, 넓은 파장 영역대의 빛 에너지를 흡수하여 높은 외부양자 효율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해, 유기태양전지의 단락전류밀도(short-circuit current density, J_{sc})가 기존 태양전지에 비해 크게 차이가 나는 것을 확인할 수 있다(OPV: 17.8 mA/cm², CIGSS: 39.9 mA/cm², Si: 41.5 mA/cm²). 본 글에서는 이러한 유기태양전지의 낮은 전류밀도 차이를 극복하기 위한 하나의 방법으로서, 금속 나노입자의 플라즈모닉효과(plasmonic effect)를 이용할 수 있음을 제시하고, 나아가서 유기태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 방법에 대해 논의해보고자 한다. 또한, 이 방법을 유기태양전지에 국한하지 않고, 최근 전 세계적으로 많이 연구 되어 지고 있는 페로브스카이트 태양전지의 효율을 플라즈모닉 효과를 이용하여 향상시킬 수 있는 가능성에 대해 간략하게나마 논의하고자 한다.

2. 플라즈모닉스(Plasmonics)

2.1 플라즈모닉의 기본 원리 및 태양 전지에서의 적용 원리

플라즈몬(plasmon)이란 금속 내 자유전자가 집단적으로 진동하는 유사 입자를 의미한다. 금속 나노입자의 경우 플라즈몬이 표면에 국부적으로 존재하기 때문에 표면 플라즈몬(surface plasmon)이라 부르기도 한다. 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance, SPR)은, 일반적으로 음의 유전율(dielectric constant)을 갖는 금속과 양의 유전율을 갖는 매체와의 계면을 따라, 가시광에서 근적외선 대역에 이르는 전자기파와 플라즈몬이 결합해 플라즈몬-폴라리톤(plasmon polariton)이 생성되어 광흡수가 일어나고, 이 때 국소적으로 매우 증가된 전기장이 발생되는 현상을 의미 한다(보통, 플라즈몬-폴라리톤은 플라즈몬과 광자(photon)가 결합되어 생성되는 또 다른 유사입자). 생성된 플라즈몬-폴라리톤은 입사 하는 빛보다 증강된 크기를 갖고 계면에서 수직방향으로 멀어질수록 지수적으로 감소하는 소멸파(evanescent wave)의 성질과 형태를 갖게 된다.³ 이런 SPR현상은 빛 에너지가 표면 플라즈몬에 변환되어 금속 나노 입자 표면에 축적되어 있음을 의미하고, 빛의 회절 한계보다 작은 영역에서 광 제어가 가능하다는 것을 의미한다.

SPR 현상에는 두 가지 종류가 존재하는데, 10-200 nm 두께의 매끄러운 평판 형태의 금속과 유전체 계면에서 관찰되는 전파형 플라즈몬 공명(propagating surface plasmon resonance, PSPR)과 10-200 nm 크기의 금속 나노 입자에서

관찰되는 국부적 표면 플라즈몬·폴라리톤(localized surface plasmon resonance, LSPR)이 존재한다(그림 3).

이런 광 제어가 가능한 SPR현상은 태양전지에서 빛을 트랩(trap)하는데 있어 유용하게 이용될 수 있다. SPR현상은 그림 4에서 보듯이 태양전지 소자에, 세 가지 방향으로 적용될 수 있다. 첫 번째는 금속 나노 입자가 빛 산란 위치(light scattering sites)로 작용하는 것으로, 태양으로부터 오는 빛의 이동 경로를 증가시켜 빛이 소자 내에서 더 머무르게 함으로써, 소자가 더 많은 빛을 흡수할 수 있게 도와 주는 역할을 한다(그림 4a). 두 번째로는 LSPR 효과로 인해, 금속 나노 입자가 부파장 안테나(subwavelength antennas) 역할을 함으로써, LSPR이 일어나는 파장대의 빛의 전기장을 증가시켜, 특정 파장 영역대에서 더 많은 전기 에너지를 생성할 수 있게 도와준다(그림 4b). 그리고 마지막 세 번째로는 물질 모양의 금속 필름이 사용될 경우, 금속과 반도체 계면에서, 빛이 표면 플라즈몬-폴라리톤의 여기(excitation)에 의해 트랩되어, 더 많은 빛 에너지를 흡수할 수 있도록 도와준다(그림 4c).

이처럼 SPR 현상은 빛 흡수 측면에서, 매우 얇은 광활성층 두께에 의한 유기태양전지의 한계점을 보완할 수 있는 방법으로 매우 효과적으로 적용될 수 있다(유기태양전지에서 사용되는 광활성층은 흡수계수가 매우 높아, 나노미터 단위의 얇은 두께에서도 소자 구동이 가능하지만, 두꺼운 필름이 될 경우, 소자 내에서 생성되는 엑시톤(excitons)의 확산 이동경로(diffusion length)가 수십 nm로 매우 짧기 때문에($L_d < 20$ nm) 전하 캐리어 이동 측면에서 한계점을 지닌다).

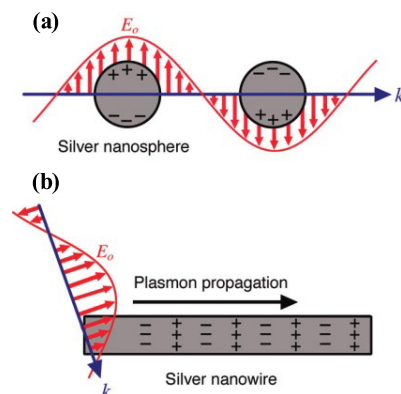


그림 3. Schematic of (a) localized surface plasmon resonance (LSPR) and (b) propagating surface plasmon resonance (PSPR) phenomena.⁴

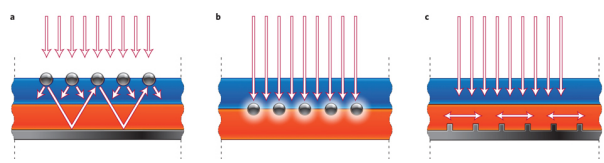


그림 4. Plasmonic light-trapping geometries for thin-film solar cells.⁵

2.2 금속 나노입자의 종류, 모양 및 크기에 따른 LSPR의 변화

금속 나노입자에 의한 LSPR현상을 유기태양전지에 적용하는 것은, 금속 나노입자의 종류, 모양 및 크기 조절을 통하여 유기태양전지 소자 내에서 더 흡수하고자 하는 파장 영역대를 자유롭게 조절할 수 있다는 측면에서 매우 큰 장점을 지닌다.

먼저, 금속 나노입자의 종류에 의해서 LSPR의 정도가 변화한다. 그림 5는, 굴절율이 1.33인 매개체 안에 삽입되어 있는 구형의 Au, Ag, TiN, ZrN, GZO, AZO, ITO 입자의 최대 전기장 증가 정도($|E_{\max}/E_0|$)를 본 것으로써,⁶⁻⁸ Ag 입자의 경우, 다른 물질과 비교하여 월등한 전기장 증가효과를 보이지만, 가시광선의 짧은 파장 영역대에서의 좁은 범위에서만 전기장 증가가 발생하는 반면, Au나 ZrN, TiN의 경우 Ag 입자의 전기장 증가효과가 보이는 파장대 보다는 더 긴 파장 영역대의 넓은 범위에서 전기장 증가효과가 보이는 것을 확인할 수 있다. 즉, 입자의 종류에 따른 전기장 증가 정도의 변화는, 금속 나노입자의 종류에 따라서, LSPR이 좁은 빛 파장 범위에서 강하게 발생할 수도 있고, 혹은 넓은 빛 파장 범위에서 LSPR이 약하게 발생할 수 있으므로, 적절한 금속 나노입자를 선택하는 것이 중요함을 의미한다.

이런 금속 입자의 흡수 파장 영역대의 변화는 금속의 종류가 같다고 하더라도, 다른 요인에 의해 달라질 수 있는데, 그림 6은 같은 금속입자라 하더라도(여기서는 Ag 입자), 모양

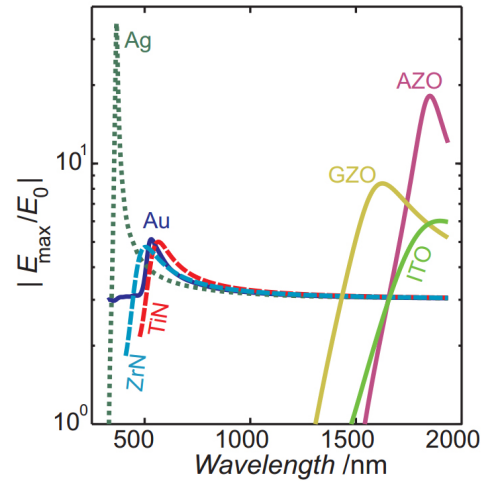


그림 5. The maximum field enhancement on the surface of a spherical nanoparticle of the plasmonic material computed from quasistatic approximations. The nanoparticles are assumed to be in a host of refractive index 1.33.⁸

Shape	Illustration	LSPR ^a	Applications ^b	Method of Synthesis	Ref#
Sphere and quasi-sphere		320 - 450	SERS; LSPR sensing; assembly	Polyol process (single-crystal); Citrate reduction (quasi-sphere)	58, 85, 95, 330, 358
Cube and truncated cube		400 - 480	SERS; LSPR sensing; assembly	Polyol process; Seed-mediated growth	53, 80, 96, 200, 214, 371
Tetrahedron and truncated tetrahedron		350 - 450	SERS	Polyol process; Light-mediated Growth	113
Octahedron and truncated octahedron		400 - 500	Assembly	Polyol process; seed-mediated growth; light-mediated growth	105, 334, 346, 364
Bar		350 - 900	SERS	Polyol process	93
Spheroid		350 - 900	SERS	Polyol process	93, 529
Right bipyramid		500 - 700	-	Polyol process	81, 112
Beam		-	Electron transport	Polyol process	73
Decahedron		350 - 450	-	Seed-mediated growth; light-mediated growth; citrate reduction	101
Wire and rod		380 - 460	Wave guiding; electronics; SERS; assembly	Seed-mediated growth	17, 47, 63, 83, 98, 99, 100, 222, 244, 256, 329, 357
Polygonal plates and disc		350 - 1000	SERS; LSPR sensing	Light-mediated growth; polyol process	18, 92, 111, 123, 126, 134, 183
Branched structures		400 - 1100	SERS	Seed-mediated growth	251
Hollow structures		380 - 800	SERS; LSPR sensing	Template-directed growth	131, 137, 146, 192, 262

그림 6. A summary of the shapes, LSPR absorption peaks, demonstrated applications, and methods for synthesis of Ag nanostructures.⁴

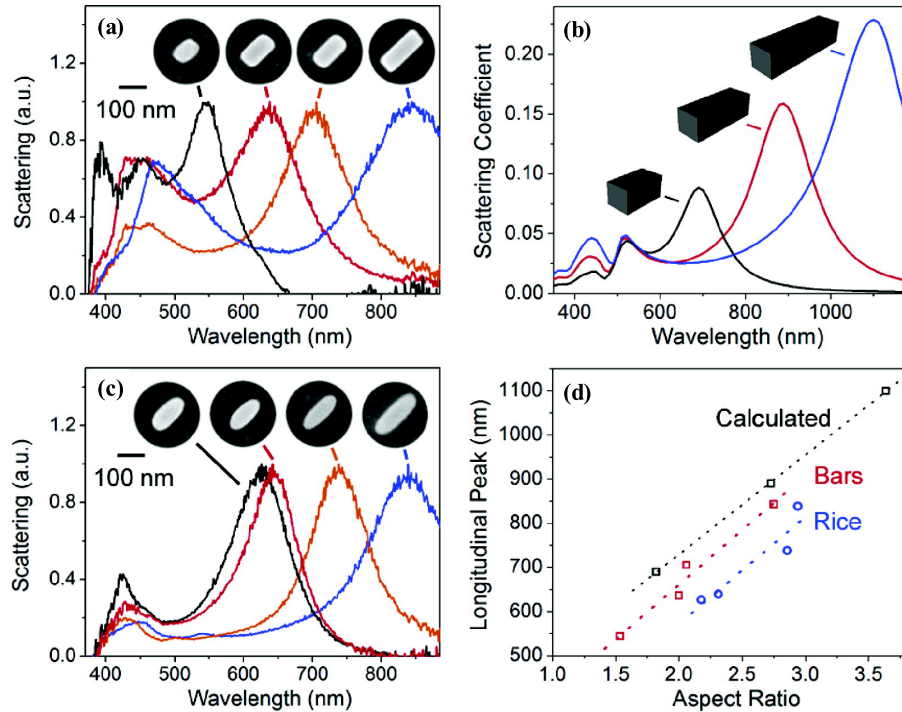


그림 7. (a) SEM images of individual nanobars with their corresponding normalized scattering spectra. The longitudinal plasmon peak of nanobars red shifts with increasing aspect ratio. (b) DDA calculated scattering spectra of nanobars 100, 150, and 200 nm in length, keeping width = 55 nm and height = 50 nm. (c) SEM images of individual nanorice with their corresponding normalized scattering spectra. (d) Plot of longitudinal plasmon peak location versus aspect ratio. The peaks of both nanobars and nanorice red shift with increasing length, but on average the peaks of nanobars are 80 nm red-shifted from nanorice.⁹

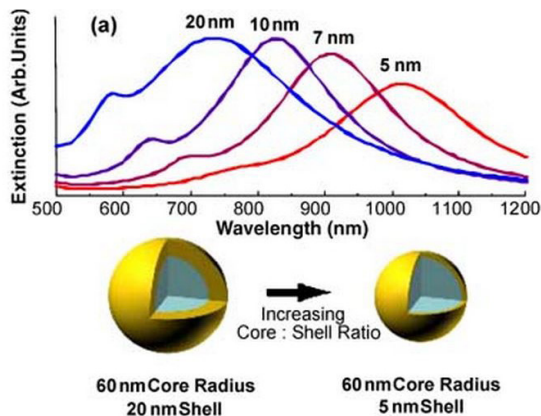


그림 8. Theoretically calculated optical resonances of metal nanoshells (silica core, gold shell) over a range of core radius/shell thickness ratios.^{10,11}

에 따라 LSPR이 일어나는 파장 영역대가 달라질 수 있음을 보여주는 표이다.

또한 같은 종류, 같은 모양의 금속입자라 하더라도, 그림 7의 경우에서 보듯이, 나노 입자의 크기나 격자 중형비(aspect ratio)가 달라짐에 따라, 금속 나노입자의 LSPR 파장 영역대가 변화할 수 있다. 이런 크기나 모양에 따른 LSPR의 파장 영역대의 변화는 그림 8에서 보여지는 것과 같이, core-shell 구조의 나노 입자에서도 확인할 수 있으며, core-shell 구조

에서도 core와 shell의 비율을 조절함에 따라, 입자의 LSPR 파장대 영역을 자유롭게 변화시킬 수 있다. 이처럼 금속입자의 종류, 모양 및 크기 조절에 따라 LSPR 파장 영역대가 변화한다는 것은, 다양한 파장 영역대의 빛을 이용하는 유기태양전지 시스템에 적용이 가능함을 의미하고, 더 나아가 이런 현상들이 소자의 효율 최적화에 유리하게 작용할 수 있음을 예상할 수 있다.

3. 금속 나노입자를 유기태양전지 소자에 적용할 때 고려되어야 할 사항들

3.1 금속 나노입자를 둘러싼 작용기(Functional Group) 및 외부층(Outer Shell)

금속 나노입자를 유기태양전지에 도입함에 있어서 가장 중요한 점 중의 하나는 금속 나노입자를 어떤 물질로 캐핑(capping) 할 것 인가 하는 문제이다. 특히, 금속 입자를 캐핑하고 있는 리간드(ligand)는, 금속 나노 입자의 용매 내 입자의 분산 정도를 조절함으로써, 필름이 형성되었을 때, 형성된 필름 내 금속 입자의 분포도에 영향을 미칠 수 있다는 점에서 중요하다. 2014년 W. Kim *et al.*¹²에서는, 약 15 nm 크기의 Au 입자 표면에 캐핑 되어있는 dodecanethiol(DDT)의 수를 조절함으로써, 소자 제작 시 광활성층 내에 존재하는

Au 입자의 분산 정도를 조절하였다. Au 입자가 포함된 모든 소자의 경우, 곡선인자(fill factor, FF)가 reference 소자에 비해서 높게 나왔는데, 이는 광활성층과 AI 전극간의 계면 특성이 향상된 것으로 확인되었다. 캐핑되어 있는 DDT의 수가 적을수록 입자간 aggregation되는 경향이 커지는데, 이를 이용하여 소자를 제작할 경우, 작은 Au 입자가 잘 분산되어 있는 소자에 비해서는 LSPR 효과가 증가하지만, 광 활성층 안에서 Au 입자간의 aggregation이 발생하여 소자 내부 누설 전류(leakage current)가 증가하며, 이로 인해 소자 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이처럼, 금속 입자의 리간드에 의한 금속 입자의 분포도는 소자 내 금속 입자에 의한 광학적 특성뿐 아니라, 전기적 특성을 결정한다는 측면에서 매우 중요하다.

또한 리간드의 선택은, 그 종류에 따라 필름 내 입자의 분산도 뿐만 아니라, 금속 입자에 결합되어 있는 리간드에 의해 유기태양전지 필름의 모폴로지(morphology)가 변화하여 소자 내 전하의 생성, 분리 및 이동에 영향을 미친다는 점에서도 특히나 중요한 역할로 작용한다.¹³ H. Liu *et al.*¹⁴에서는 Au 나노입자를 각각 DDT와 1-hexadecylamine(HDA)로 캐핑하고, 캐핑된 Au 나노입자를 유기태양전지의 소자 내 정공 전도층과 광활성층 사이에 스핀코팅(spin-coating) 방법으로 삽입하여, 서로 다른 물질로 캐핑 되어있는 금속 나노입자에 의한 유기태양전지 소자의 변화를 확인하였다. DDT로 둘러싸인 Au 나노입자를 삽입했을 때와는 다르게, HDA로 둘러싸인 Au 나노입자의 경우 유기태양전지 소자의 성능이 크게 떨어지는 것이 확인되었는데, 이는 HDA 분자들이 정공 전도층으로 사용되는 PEDOT:PSS 표면의 $-SO_3H$ (PSS 내)와 결합하여 전하가 트랩될 수 있는 암모늄 이온(ammonium ions)을 생성하기 때문인 것으로 확인되었다. 이와 같이, 금속 나노입자를 특정 작용기로 캐핑할 때에는 유기태양전지에 사용 되는 특정 필름과의 상호작용(모폴로지 변화, 특정 이온 생성 등)이 중요하게 고려되어야 할 부분 중의 하나라고 말할 수 있다.

하지만 리간드로 금속 나노입자를 캐핑을 하더라도, 모든 금속 나노입자가 완벽하게 캐핑될 수는 없는데, 이럴 경우 금속 나노입자 자체가 전하의 트랩 위치(trap site)로 작용하여 소자효율을 크게 감소시킬 수 있다.¹⁵ 이런 문제를 해결하기 위하여 금속 나노입자를 SiO_2 같은 부도체(insulator)로 캐핑하여 소자 내에서 생성된 전하들이 금속 나노입자 표면에서 트랩되는 것을 막는 연구들이 발표 되었다.¹⁶ 최근에는 SiO_2 같은 무기물이 아닌, 고분자로 코팅된 금속입자를 이용한 유기태양전지 연구가 발표되었는데, 2014년, T. Kim *et al.*¹⁷에서는 emulsion 방법으로 중합된 Au@PS(polystyrene) core-shell 구조의 나노 입자를 유기태양전지의 정공 전도층인, PEDOT:PSS 층에 삽입하여, PTB7:PC₇₁BM 기반의 소자

에서 소자 효율을 7.6%에서 8.4%로 증가시켰고 동시에, 소자 안정성을 함께 향상시킨 연구결과를 발표하였다.

3.2 금속 나노 입자의 종류, 구조 및 크기 제어를 통한 유기 태양전지 소자 최적화

앞서, 2.2에서 언급한 것에 따르면, LSPR 정도는 금속 입자의 종류에 영향을 받으며, 이는 유기태양전지에 어떤 금속 나노입자를 쓰는가가 매우 중요함을 의미한다. 유기태양전지 소자에 많이 적용되는 금속입자의 종류로는, Ag와 Au 입자가 가장 많이 적용되며, 최근에는 Ag와 Au 입자를 함께 넣어 적용하는 연구나, 혹은 Au-Ag alloy를 만들어 유기태양전지 소자에 적용하는 연구들이 진행되고 있다.¹⁸⁻¹⁹

또한, 앞 절에서 금속 나노입자의 종류뿐 만이 아니라, 금속 나노입자의 구조가 달라짐에 따라 LSPR 효과를 나타내는 공명 파장이 달라진다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 같은 물질의 금속 나노입자를 사용한다고 하더라도, 구조 조절을 통해, 다양한 유기태양전지 시스템에서 적용이 가능하고, 적절한 LSPR 파장 범위를 보이는 나노입자를 사용함으로써, 유기태양전지의 소자 효율을 극대화시킬 수 있음을 의미한다. 더 나아가, 금속 나노입자의 구조 조절은 LSPR의 파장 영역만 조절하는 것이 아니라, 빛을 최대한 산란(scattering)시킬 수 있는 구조의 물질을 도입함으로써, 유기태양전지 소자의 효율을 더욱 더 향상시킬 수 있다. X. Li *et al.*²⁰에서는 LSPR 파장이 서로 다른, 구형의 나노입자와 나노프리즘(nanoprism)형태의 Ag 나노입자를 유기태양전지 내 P3HT:PCBM 기반의 광활성층에 적용하여, 소자의 J_{sc} 가 나노입자가 없을 때에 비하여 구형 나노입자는 9.0%, 나노프리즘 형태는 10.1%, 그리고 두 물질을 같이 넣었을 때에는 최고 17.91%까지 증가할 수 있음을 보여주었다. 이처럼, LSPR 파장 영역이 다른 구조의 물질을 도입함과 더불어, 소자 최적화 과정을 통하면, 기존 유기태양전지의 단락전류를 증가시켜 소자의 효율을 크게 향상시킬 수 있다. 2014년, S.-W. Baek *et al.*²¹에서는 Au@Ag Core-shell 구조의 nanocube를 제조하여 유기태양전지의 정공 전도층인 PEDOT:PSS 에 삽입하는 연구를 진행하였다. 앞의 2.2절에서 이미 언급한 것처럼, Ag 입자의 경우 좁은 범위의 짧은 파장대 영역에서 LSPR 효과가 큰 반면, Au 입자는 넓은 범위의 파장대 영역에서 낮은 LSPR 효과를 보이는데, 연구팀은 두 물질을 core-shell 형태의 nanocube로 제조함으로써, 넓은 파장대 영역에서 높은 LSPR효과를 보이는 입자를 제조할 수 있었고, 소자 최적화 과정을 통하여, PTB7:PC₇₁BM 시스템하에 reference 소자 효율이 7.78%를 보일 때, 8.74%의 광전환효율을 보이는 소자를 제작하였다. 이처럼 금속 나노입자의 종류와 구조 최적화를 진행할 경우, 소자의 효율을 더욱 더 향상시킬 수 있다.

마지막으로, 금속 나노입자의 구조만이 아니라, 크기

(size)에 의해서도 LSPR 파장 영역 대를 조절할 수 있다는 것을 앞 절에서 언급하였다. 그러나, 유기태양전지 소자 층의 두께가 100-300 nm 두께 이하라는 것을 감안하면, 금속 나노입자의 크기는 단순히 LSPR 파장 영역 대를 고려하는 것 이상으로 다른 많은 것들이 고려되어야 한다. 만약 금속 나노입자의 크기가 20 nm 이하로 작아진다면, 부파장 안테나(subwavelength antennas)의 역할로 작용하여 LSPR 효과를 볼 수 있지만, 작은 금속 나노입자 크기로 인한 산란효과 감소와 표면·부피비(surface to volume ratio)의 급격한 증가로 인한 전하 트랩 정도의 증가로 유기태양전지의 소자 효율을 향상시키기 어렵다. 반면에 60 nm 이상의 큰 나노입자를 적용한다면, 광활성층에서 흡수하는 광자 개수에 대비해 금속 나노입자에서 너무 강한 빛의 흡수가 일어나 광활성층에서 흡수하는 광자의 개수가 크게 감소하여 소자의 효율이 저해되고, 수십 나노미터 정도에 이르는 유기태양전지의 인터레이어(interlayer, 정공 전도층 및 전자전도층을 포함) 및 광활성층의 모폴로지(morphology)가 변화하여, 소자 내 누설전류의 증가나 혹은 소자 내 전기적 쇼트(shunt)가 발생하게 되어 소자의 효율이 크게 감소하게 된다.^{13,22}

4. 금속 나노입자 도입층의 중요성

금속 나노입자를 유기태양전지에 도입할 때, 고려해야 사항 중의 하나는 '어느 부분에 금속 나노입자를 임베디드 시키느냐'와 관련된 사항들이다. 유기태양전지의 기본구조는 투명전극(음극)//정공 전도층//광활성층//전자 전도층//금속전극(양극)으로 구성된다. 따라서 소자내 인터레이어나 광활성층, 투명전극(고분자로 이루어진 전극일 경우)에 금속 나노입자를 삽입하여 LSPR 효과 등을 기대할 수 있다. 이번 장에서는 각 특정 부분에 금속 나노입자가 삽입되었을 때 어떤 장점이 있는가와 그와 대한 연구들에 대해 언급하고자 한다.

4.1 광활성층(Active Layer)

금속 나노입자를 유기태양전지 소자 내의 인터레이어가 아닌 유기태양전지의 광활성층 내부에 삽입시킬 경우, 금속 나노입자에 의한 LSPR 효과를 금속 나노입자와 광활성층과의 거리를 고려하지 않더라도 직접적으로 이용할 수 있다. 또한, 인터레이어 쪽에 삽입되었을 때 발생할 수 있는 산란(scattering)에 의한 빛 에너지의 손실 없이, 광활성층 내부에서의 직접적인 산란 효과로 인하여, 유기태양전지 소자의 전류밀도를 크게 향상시킬 수 있다. 2011년, D. H. Wang *et al.*²³에서는 약 70 nm 크기의 truncated octahedral 구조의 Au 나노입자를 유기태양전지 소자의 광활성층에 삽입함으로써 소자의 효율 및 전류밀도를 크게 향상시켰다. 이 연구에서, 연구팀은 truncated octahedral 형태의 금속 나노입자를 이용하여 소자 내에서의 빛의 반사와 산란을 유도하였

다. 그 결과로서, 광활성층이 P3HT:PC₇₁BM 일 때는 소자 효율이 3.54%에서 4.36%로 크게 증가하였고, PCDTBT:PC₇₁BM을 사용하였을 때는 5.77%에서 6.45%로 증가했으며, Si-PCPDTBT: PC₇₁BM 이란 광활성층 물질을 사용하였을 경우에는 3.92%에서 4.54%로 소자 효율이 크게 증가하였다.

이 외에도 Au 나노 입자 뿐만 아니라 다른 금속 나노입자를 이용하여 광활성층에 삽입하는 연구결과가 2011년에 동일 그룹에서 발표가 되었다.²⁴ 이 연구에서 저자는 30 nm, 40 nm, 60 nm 크기의 Ag 나노 입자를 이용하여 광활성층에 삽입시키고, 큰 금속 나노입자를 사용함으로써 유기태양전지 소자 내에서 Ag 나노 입자들이 클러스터(cluster)를 형성하게 하였다. 클러스터로 형성된 Ag 나노 입자들은 그 크기가 10 nm 아래로 작을 때 보다 빛을 효과적으로 반사 및 산란시킬 수 있었으며 그 결과로 40 nm 크기의 Ag 나노 입자로 이루어진 클러스터 입자가 포함된 PCDTBT:PC₇₁BM 기반의 유기태양전지 소자는 J_{sc} 가 10.79 mA/cm²에서 11.61 mA/cm²로 크게 증가하고, 소자의 효율 또한 6.3%에서 7.1%로 증가하였다.

4.2 인터레이어(Interlayer)

바로, 앞에서 간략하게 언급한 것처럼, 금속 나노입자를 이용한 LSPR 효과의 경우, 거리 의존성이 크기 때문에, 금속 나노입자를 광활성층에 직접적으로 삽입하는 것이 바람직하다. 하지만, 광활성층 내에서 생성된 전하들이, 광활성층 내 금속 나노입자나 혹은 금속 나노입자에 붙어있는 리간드에 의해 트랩 될 수 있기 때문에, 이런 문제를 해결하기 위하여 금속 나노입자를 광활성층이 아닌 인터레이어에 삽입하는 연구가 진행되었다. 금속 나노입자를 인터레이어에 삽입하게 될 경우, 입사된 빛이 인터레이어 안의 금속 나노입자에 의해 산란되어 에너지 손실이 발생할 수 있다는 단점도 있지만, LSPR 효과와 더불어 직접적으로 전하가 트랩되어 소자의 효율을 크게 저하시키는 큰 부정적인 효과를 방지함으로써, 더욱 더 향상된 소자의 효율 향상을 기대해볼 수 있다.

2009년, F.-C. Chen *et al.*²⁵은 정공전도층으로 사용되는 PEDOT:PSS에 30-40 nm에 이르는 Au 나노입자를 삽입하여 P3HT:PCBM 광활성층 물질 시스템에서 기존 3.48% 소자 효율에서 4.19%로 소자 효율(J_{sc} 의 경우 8.95 mA/cm²에서 10.18 mA/cm²으로 증가)을 향상시켰다. 또한, 2011년, J.-L. Wu *et al.*²⁶에서는 Au 나노입자를 PEDOT:PSS에 삽입할 경우, P3HT:PCBM 광활성층 물질 시스템하에서 소자 효율이 3.57%에서 4.24%로 크게 향상하는 것을 확인하였다(J_{sc} : 9.16 mA/cm² → 10.22 mA/cm²). 그리고, 2013년, L. Lu *et al.*²⁷에서는 LSPR 파장이 서로 다른, 구형의 Ag 나노 입자와 Au 나노 입자를 정공전도층인 PEDOT:PSS에 함께 삽입하여 PTB7:PC₇₁BM 기반 광활성층 시스템하에서 효율이 7.25%

에서 8.67%(J_{sc} : 15.0 mA/cm² → 17.7 mA/cm²)로 향상됨을 보여주었다. 이는 단순히 Ag 나노입자와 Au 나노입자를 따로 삽입하였을 때 보다(Ag 나노 입자만 넣었을 경우 8.01%, Au 나노입자만을 넣었을 때는 8.16%의 소자 효율을 보여주었다.) 더 넓은 파장 영역 대에서의 더 많은 빛 에너지를 이용하여 소자의 효율을 증가시킬 수 있음을 보여주었다. 또한, 연구팀은 흥미로운 실험 결과를 보여주었는데, Au 나노막대의 경우 LSPR 피크가 구형의 Ag 나노입자와 Au 나노입자를 같이 넣었을 때처럼 두 개의 피크를 보인다는 것을 확인하였고, 이 Au 나노 막대를 이용하여 효율을 크게 향상시킬 수 있음을 보여주었다(소자 효율: 8.52%, J_{sc} : 17.2 mA/cm²). 이처럼, 광활성층 내부에 직접적으로 금속 나노 입자를 삽입하지 않고, 인터레이어에 삽입함으로써, LSPR 효과에 의해 유기태양전지 소자의 효율을 향상시킬 수 있다.

4.3 전극(Electrode)

2013년, S.-J. Ko *et al.*²⁸에서는, Ag 나노입자를 전도성 고분자인 PEDOT:PSS PH500에 삽입하여 투명 전극으로 사용한 연구를 발표하였다. 이 연구에 따르면, 투명 전극으로 사용되는 PEDOT:PSS PH500에 Ag 나노 입자를 삽입하게 될 경우, LSPR효과와 더불어 고분자 투명 전극 자체의 전하 이동도가 증가하여 ITO(tin-doped indium oxide) 투명전극을 사용하지 않더라도, 높은 소자효율을 보일 수 있다. 그 결과로 광활성층이 PTBT:PCBM 시스템일 때, 전극 자체의 저항 감소로 인해 FF가 나노입자 삽입 전에 비해 0.48에서 0.56으로 크게 증가하였고 소자의 광전환효율은 3.27%에서 4.31%로 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 특히 J_{sc} 의 경우 기존 Ag 나노입자가 없을 때의 8.52 mA/cm²보다 9.11 mA/cm²로 크게 증가했는데, 이는 외부양자효율 측정을 통하여, 실험에서 사용된 Ag 나노입자의 LSPR 공명 파장대인 350-550 nm 영역 내에서 빛의 흡수가 증가했기 때문이라는 것을 확인할 수 있었다.

5. 페로브스카이트 태양전지(Perovskite Solar Cell)로의 응용 가능성

최근 태양전지 분야에서 활발히 연구 되고 있는 페로브스카이트 태양전지(perovskite solar cells, PSCs)의 경우, 기존 태양전지에 비하여 짧은 연구 역사에도 불구하고, 소자 효율이 17% 이상에 도달함으로써(J_{sc} ~ 22 mA/cm², V_{oc} ~ 1.10 V, FF~70%),²⁹⁻³⁰ 현재는 20% 이상의 효율을 목표로 연구가 진행되고 있다(V_{oc} : open-circuit voltage, 개방 전압). 현재 연구자들은 이에 만족하지 않고, 페로브스카이트 태양전지 소자의 광전환효율이 20% 이상에 도달하는 태양전지를 제작하기 위해서 연구 중이다. 소자 효율이 20% 이상에 도달하

는 페로브스카이트 태양전지 소자를 제작하기 위해서는, 태양전지의 소자 효율을 결정하는 모든 매개변수 값들이 증가해야 하는데,³¹ 이 중에서도 J_{sc} 의 경우, 증가시키기 어려운 하나의 매개변수로서, J_{sc} 를 증가시키기 위해, 광활성층으로 사용되는 페로브스카이트 층의 밴드갭을 감소시킬 경우, 더 넓은 영역 파장대의 빛 에너지를 흡수할 수 있지만, 소자의 V_{oc} 가 감소함으로써 소자효율이 감소할 수 있다. 따라서, 이런 문제를 해결하기 위한 하나의 방법으로, 금속 나노 입자가 적용된 페로브스카이트 소자를 제작할 경우, 22 mA/cm² 보다 높은 J_{sc} 값을 지니는 소자를 제작함으로써, 광전환효율이 20% 이상에 도달하는 페로브스카이트를 제작이 가능할 것으로 예상된다.

6. 결론

지금까지 다른 태양전지와 비교하여 단락 전류밀도가 낮은 유기태양전지의 효율을 향상시키기 위해, 플라스모닉 효과를 이용하는 방안을 제시하였고, 그에 필요한 기본적인 플라스모닉스의 기본 원리 및 유기태양전지에 금속 나노입자를 적용할 수 있는 가능성에 대해 먼저 논의하였다. 그리고, 유기태양전지에 금속 나노입자를 이용하여 플라스모닉 효과를 적용함에 있어서 적용할 수 있는 범위와 고려되어야 할 사항에 대해 논의하고, 실제로 유기태양전지에 금속 나노입자를 적용하여 소자의 효율이 크게 향상된 연구 결과들에 대해 제시하였다. 그리고 마지막으로 금속 나노입자를 이용한 유기태양전지 효율 향상 연구가 유기태양전지 뿐만이 아닌, 최근에 활발히 연구되어지고 있는 페로브스카이트 태양전지에도 적용될 수 있음을 언급하였다.

이번 글에서는 플라스모닉 효과를 이용하기 위한 방법으로, 금속 나노입자만을 언급하였는데, 최근에는 금속 나노입자를 통한 플라스모닉 효과뿐만이 아니라, 그래핀(graphene)과 그래핀 양자점(graphene quantum dot)에 관련된 플라스모닉 현상들이 연구되면서³²⁻³⁴ 이를 유기태양전지에 적용하려는 연구들이 진행되고 있다.³⁵ 이런 연구들은 금속 나노입자를 이용하여 유기태양전지 소자를 제작할 때에 문제가 될 수 있는 생산 공정비용의 증가 등의 문제를 해결하고, 유기태양전지 소자가 상용화될 수 있도록 할 때 큰 이바지를 할 것이라고 기대되어진다.

참고문헌

1. http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.
2. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **22**, 701 (2014).
3. D. H. Kim, *Polymer Science and Technology*, **19**, 318 (2008).
4. M. Rycenga, C. M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C. H. Moran, Q. Zhang,

- D. Qin, and Y. Xia *Chem. Rev.*, **111**, 3669 (2011).
5. H. A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.*, **9**, 205 (2010).
6. G. V. Naik and A. Boltasseva, *Metamaterials*, **5**, 1 (2011).
7. G. V. Naik, J. L. Schroeder, X. Ni, A. V. Kildishev, T. D. Sands, and A. Boltasseva, *Opt. Mater. Express*, **2**, 478 (2012).
8. G. V. Naik, V. M. Shalae, and A. Boltasseva, *Adv. Mater.*, **25**, 3264 (2013).
9. B. J. Kiley, Y. Chen, J. M. McLellan, Y. Xiong, Z.-Y. Li, D. Ginger, and Y. Xia, *Nano Lett.*, **7**, 1032 (2007).
10. S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 243 (1998).
11. Leon R. Hirsch, Andre M. Gobin, Amanda R. Lowery, Felicia Tam, Rebekah A. Drezek, Naomi J. Halas, Jennifer L. West, *Ann. of Biomed. Eng.*, **34**, 15 (2006).
12. W. Kim, B. G. Cha, J. K. Kim, W. Kang, E. Kim, T. K. Ahn, D. H. Wang, Q. G. Du, J. H. Cho, J. Kim, J. H. Park, *ChemSusChem* doi: 10.1002/cssc.201402511 (2014).
13. B. Wu, X. Wu, C. Guan, K. F. Tai, E. K. Lee, Yeow, H. J. Fan, N. Mathews, and T. Ch. Sum, *Nat. Commun.*, **4**, 2004, DOI: 10.1038/ncomms3004 (2013).
14. H. Liu, W. P. Goh, M. Y. Leung, Y. Li, and T. B. Norsten, *Sol. Energy Mater. Sol. cells*, **96**, 302 (2012).
15. M. Xue, L. Li, B. J. T. D. Villers, H. Shen, J. Zhu, Z. Yu, A. Z. Stieg, Q. Pei, B. J. Schwartz, and K. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 253302 (2011).
16. X. Xu, A. K. K. Kyaw, B. Peng, D. Zhao, T. K. S. Wong, Q. Xiong, X. W. Sun, and A. J. Heeger, *Org. Electronics*, **14**, 2360 (2013).
17. T. Kim, H. Kang, S. Jeong, D. J. Kang, C. Lee, C.-H. Lee, M.-K. Seo, J.-Y. Lee, and B. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 16956 (2014).
18. H.-C. Chen, S.-W. Chou, W.-H. Tseng, I.-W. P. Chen, C.-C. Liu, C. Liu, C.-L. Liu, C.-H. Chen, C.-I. Wu, and P.-T. Chou, *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 3975 (2012).
19. M. Xu, J. Feng, Y.-S. Liu, Y. Jin, H.-Y. Wang, and H.-B. Sun, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 1553303 (2014).
20. X. Li, W. C. H. Choy, H. Lu, W. E. I. Sha, and A. H. P. Ho, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 2728 (2013).
21. S.-W. Baek, G. Park, J. Noh, C. Cho, C.-H. Lee, M.-K. Seo, H. Song, and J.-Y. Lee, *ACS Nano*, **8**, 3302 (2014).
22. Q. Gan, F. J. Bartoli, and Z. H. Kafafi *Adv. Mater.*, **25**, 2385-2396 (2013).
23. D. H. Wang, D. Y. Kim, K. W. Choi, J.-H. Seo, S. H. Im, J. H. Park, O. O. Park, and A. J. Heeger *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 5519 (2011).
24. D. H. Wang, K. H. Park, J. H. Seo, J. Seifter, J. H. Jeon, J. K. Kim, J. H. Park, O. O. Park, and A. J. Heeger, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 766 (2011).
25. F.-C. Chen, J.-L. Wu, C.-L. Lee, Y. Hong, C.-H. Kuo, and M. H. Huang, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 013305 (2009).
26. J.-L. Wu, F.-C. Chen, Y.S. Hsiao, F.-C. Chien, P. Chen, C.-H. Kuo, M. H. Huang, and C.-S. Hsu, *ACS Nano*, **5**, 959 (2011).
27. L. Lu, Z. Luo, T. Xu, and Yu. L., *Nano Lett.*, **13**, 59 (2013).
28. S.-J. Ko, H. Choi, W. Lee, T. Kim, B. R. Lee, J.-W. Jung, J.-R. Jeong, M. H. Song, J. C. Lee, H. Y. Woo, and J. Y Kim, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 1949 (2013).
29. N. J. Jeon, J. H. Noh, Y. C. Kim, W. S. Yang, S. Ryu, and S. I. Seok, *Nat. Mater.*, **13**, 897 (2014).
30. J.-H. Im, I.-H. Jang, N. Pellet, M. Gratzel, and N.-G. Park, *Nat. Nanotech.*, **9**, 927 (2014).
31. N.-G. Park, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2423 (2013).
32. F. H. L. Koppens, D. E. Chang, and F. J. G. D. Abajo, *Nano Lett.*, **11**, 3370 (2011).
33. A. N. Grigorenko, M. Polini, and K. S. Novoselov, *Nat. Photon.*, **6**, 749 (2012).
34. J. D. Cox, M. R. Singh, M. A. Anton, and F. Carreno, *J. Phys. Condens. Matter.*, **25** 385302 (2013).
35. J. K. Kim, M. J. Park, S. J. Kim, D. H. Wang, S. P. Cho, S. Bae, J. H. Park, and B. H. Hong, *ACS Nano*, **7**, 7207 (2013).